(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004 年8 月19 日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/069935 A1

(51) 国際特許分類⁷: **C08L 101/00**, C08G 65/08, 65/28, D06M 13/17, 13/332, 15/277

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/001161

(22) 国際出願日:

2004年2月5日(05.02.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-031970 2003年2月10日(10.02.2003) J

- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン 工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿賀 司 (AGA, Tsukasa) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1番 1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 坂下 浩敏 (SAKASHITA, Hirotoshi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1番 1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 福森 正樹 (FUKUMORI, Masaki) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1番 1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 河宮治、外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒 5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION FOR FINISH

(54) 発明の名称: 仕上げ加工用水性分散液

[57] Abstract: An aqueous dispersion composition consisting of (A) an aqueous resin emulsion for the finish of sheets and (B) at least one surfactant selected from the group consisting of (B-i) nonionic surfactants which are copolymers having structure constituted of a polyoxyethylene block present inside the molecule and polyoxyalkylene blocks extended from the polyoxyethylene block toward the outside of the molecule and (B-ii) nonionic surfactants which are each constituted of one polyoxyethylene block and one polyoxyalkylene block which are bonded directly to each other. This aqueous dispersion composition permits finish with an aqueous emulsion without causing the adhesion (gum-up) of polymers to a mangle.

(57) 要約: (A) シート状物の仕上げ加工用に用いられる水性樹脂エマルション、ならびに(B) (B-i) ポリオキシエチレンブロックから分子の外側に向かってポリオキシアルキレンブロックが存在するように、ポリオキシアルキレンブロックが分子の外側にあり、ポリオキシエチレンブロックが分子の内側にある構造を有するコポリマーである非イオン性界面活性剤および(B-ii) 1 つのポリオキシエチレンブロックと 1 つのオキシアルキレンブロックとが直接に結合している非イオン性界面活性剤からなる群から選択された少なくとも一種の界面活性剤がらなる水性分散液組成物を用いると、マングルへのポリマーの付着(ガムアップ)が生じることなく、水性エマルションにより加工処理を行える。



明 細 書

仕上げ加工用水性分散液

5 技術分野

本発明は、水性樹脂エマルションの加工処理時にロールに付着物が発生するというガムアップの問題が改善されている水性分散液および仕上げ加工方法に関する。

10 背景技術

15

20

25

繊維布、紙、革等に、サイズ性、撥水性、撥油性、防汚性、柔軟性、防虫性、防シワ性、難燃性等を付与する仕上げ加工用として、様々な機能を持たせた水性樹脂エマルションが開発され広く使用されている。例えば、繊維織物に撥水性や柔軟性を付与するものとしてシリコーン樹脂組成物や、撥水撥油性を付与するものとして含フッ素樹脂組成物が用いられている。繊維織物に撥水撥油性を付与する含フッ素樹脂組成物としては、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体、特に該重合体を乳化剤により水性媒体中に分散せしめた水性樹脂エマルションが工業的に広く使用されている。これらの加工プロセスとしては、被処理物を水性樹脂エマルションの分散液中に含浸し、続いてロール等により余分な水性分散液を除去回収する方法が一般的に採用されている。

しかし従来の水性樹脂エマルションは、機械的安定性が不十分であったり、加工浴中にアルカリやアニオン性物質(染料固着剤や分散剤など)が混入すると水性分散液の分散性が悪化しエマルション粒子の凝集、沈降が起こることがあった。このために処理物の性能が低下したり、マングルへポリマーが付着(ガムアップ)し加工布に処理ムラが発生することが問題となっていた。撥水撥油処理における特開平9-118877、特開平9-125051、特開平9-302335が、この問題を解決する手段を提案しているが、いずれもエマルションがカチオン性界面活性剤、例えば4級アンモニウム塩を含有しており、ガムアップを完

全に防止できるには至っていない。

発明の開示

本発明の目的は、マングルへのポリマーの付着(ガムアップ)が生じることなく、 水性樹脂エマルションで基体の仕上げ加工を行うことにある。

本発明は、

- (A) 仕上げ加工用に用いられる水性樹脂エマルション、ならびに
- (B) (B-i) ポリオキシエチレンブロックから分子の外側に向かってポリオキシアルキレンブロックが存在するように、ポリオキシアルキレンブロック(アルキレン基の炭素数は3以上である。)が分子の外側にあり、ポリオキシエチレンブロックが分子の内側にある構造を有するコポリマーである非イオン性界面活性剤および(B-ii)1つのポリオキシエチレンブロックと1つのオキシアルキレンブロック(アルキレン基の炭素数は3以上である。)とが直接に結合している非イオン性界面活性剤からなる群から選択された少なくとも一種の界面活性

15 剤

25

5

からなる水性分散液組成物を提供する。

本発明は、前記水性分散液組成物を基体に適用し、水性樹脂エマルション中の 重合体を基体に付着させることからなる仕上げ加工方法をも提供する。

20 発明を実施するための形態

本発明において、水性分散液組成物は、水性樹脂エマルション(A)および界面活性剤(B)を含有してなる。水性樹脂エマルション(A)は、含フッ素重合体エマルション、シリコーン重合体エマルション、表面サイズ剤として使用される(メタ)アクリル酸エステル重合体エマルション(例えば、ケイ素およびフッ素を含まない重合体のエマルション)などである。

水性樹脂エマルション(A)における樹脂としては、繊維製品に撥水撥油性を 付与する含フッ素重合体、繊維製品に柔軟性や撥水性を付与するシリコーン重合 体や、製紙用表面サイズ剤としての(メタ)アクリル酸エステルと疎水性単量体 との共重合体等が挙げられる。 含フッ素重合体は、含フッ素単量体の単独重合体、2種以上の含フッ素単量体の共重合体、または含フッ素単量体と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体である。

含フッ素単量体は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル 基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基もしくはαー置換アクリル酸基を 有する重合性化合物であってよい。

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸 基もしくはメタクリル酸基もしくはαー置換アクリル酸基を有する重合性化合物 の例として、式:

10

5

$$R^{1}$$
 $Rf-SO_{2}-NR^{2}OCOCR^{3}=CH_{2}$
(1)

$$Rf-(CH_2)_nOCOCR^3=CH_2$$
 (2)

$$R^{1}$$
 Rf -CO-NR²OCOCR³=CH₂ (3)

$$Rf-O-Ar-CH_2OCOCR^3=CH_2$$
 (6)

R¹ は水素または炭素数1~10のアルキル基、

R² は炭素数1~10のアルキレン基、

 R^3 は水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C FX^1X^2 基(但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数 $1\sim21$ の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

Arは置換基を有することもあるアリール基、

nは1~10の整数を表わす。]

で示される(メタ)アクリレートエステルを挙げることができる。

上記式において、Rf基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。 Rf基の炭素数は、 $1\sim21$ 、特に $2\sim20$ 、特別には $4\sim16$ 、例えば $6\sim1$ 4である。Rf基の炭素数は、 $1\sim6$ 、特に $1\sim4$ であってもよい。Rf基の例は、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)$ 2、 $-CF_2CF_3$ CF $_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)$ 2、 $-CF_3$ CF $_3$ CF $_3$ CF $_4$ CF $_3$ CF $_4$ CF $_3$ CF $_5$ CF

 $-(CF_2)_2 CF(CF_3)_2, -CF_2 C(CF_3)_3, -CF(CF_3) CF_2 CF_2 CF_3,$

 $-(CF_2)_5CF_3$, $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_4CF(CF_3)_2$,

 $-(CF_2)_7 CF_3$, $-(CF_2)_5 CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_6 CF(CF_3)_2$,

ー(C F₂), C F₃等である。

アクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する含フッ素重合性化合物の具体例

20 は、次のとおりである。

 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)OCOCH=CH_2$

 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)OCOC(CH_3)=CH_2$

 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_6 (CH_2)_2 OCOCH = CH_2$

 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$

25 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

 $CF_3CF_2(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$

 $(CF_3)_2 CF (CF_2)_6 CH_2 CH (OCOCH_3) CH_2 OCOC (CH_3)=CH_2$, $(CF_3)_2 CF (CF_2)_6 CH_2 CH (OH) CH_2 OCOCH=CH_2$,

$$C_8F_{17}O$$
— \leftarrow CH₂O-COCH=CH₂

$$C_5F_{11}$$
-O- $\left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\rangle$ -CH₂O-COC(CH₃)=CH₂

5

10

15

$$C_9F_{17}O$$
—CH₂O-COCH=CH₂

$$C_6F_{11}$$
-O-COC(CH₃)=CH₂

 α 一置換アクリル酸基において、 α 置換基の例は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で水素原子を置換した(例えば、炭素数 $1\sim2$ 1の)アルキル基(例えば、モノフルオロメチル基およびジフルオロメチル基)、シアノ基、芳香族基(例えば、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基)である。

 α - 置換アクリル酸基を有する含フッ素重合性化合物の具体例は、次のとおりである。

$$_{ ext{Rf-CH}_2 ext{CH}_2 ext{---} ext{O}- ext{C}- ext{C}- ext{C}+_2}^{ ext{O}}$$

$$Rf = 0 - C - C - CH_2$$

$$\underset{Rf-CH_{2}CH_{2}--O-C-C-C-CH_{2}}{\overset{O}{\underset{\mid\mid}{C}}\overset{Cl}{\underset{\mid\mid}{C}}}$$

$$\underset{Rf-CH_2CH_2--O-C-C-C=CH_2}{\overset{O}{\underset{||}{\text{Br}}}} \overset{Br}{\underset{||}{\text{Br}}}$$

$$\underset{Rf-CH_{2}CH_{2}--O-C-C-C=CH_{2}}{\overset{O}{\underset{\mid\mid}{\bigcup}}}\overset{I}{\underset{\mid\mid}{\bigcup}}$$

$$\underset{\mathrm{Rf-CH_2CH_2---O-C-C-CH_2}}{\overset{O}{\underset{||}{\text{CF}_3}}} \overset{\mathrm{CF_3}}{\underset{||}{\text{CH}_2}}$$

$$\underset{Rf-CH_{2}CH_{2}-\cdots O-C-C-C=CH_{2}}{\overset{O}{\underset{\mid \mid}{C}}}\overset{Rf}{\underset{\mid \mid}{Rf}}$$

$$\begin{array}{c|c} O & CH_2 \cdot C_6H_5 \\ || & | \\ Rf - CH_2CH_2 - - O - C - C - C - CH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O \quad C_6H_5 \\ Rf-CH_2CH_2-O-C-C-C-CH_2 \end{array}$$

またはパーフルオロアルケニル基である。]

他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

- (1) アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、 イソブチル、tーブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、
- 5 ラウリル、ステアリル、イソボルニル、βーヒドロキシエチル、グリシジル、フェニル、ベンジル、4ーシアノフェニルエステル類、
 - (2) 酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸 のビニルエステル類、
 - (3) スチレン、αーメチルスチレン、pーメチルスチレン等のスチレン系化合物、
 - (4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリ デン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、
 - (5) ヘプタン酸アリル、カプリル酸アリル、カプロン酸アリル等の脂肪族のア リルエステル類、
- 15 (6) ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、
 - (7) Nーメチルアクリルアミド、Nーメチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類および
 - (8) 2, 3 ジクロロー1, 3 ブタジエン、イソプレン等のジエン類などを例示できる。
- 20 他の重合性化合物として、含塩素重合性化合物(例えば、塩化ビニルおよび塩 化ビニリデン)を(重合体に対して、例えば1~50重量%の量で)含むことが 好ましい。

含フッ素重合体の平均分子量は、1000~100000、例えば100 0~10000であってよい。

25 シリコーン樹脂としては、シリコーン系撥水剤に代表されるメチルハイドロジェンポリシロキサン、末端OH基封鎖ジメチルポリシロキサン、ビニル基含有ポリシロキサンや、シリコーン柔軟剤に代表されるアミノ変性シリコーンやエポキシ変性シリコーン等がある。

製紙用表面サイズ剤としては、カチオン性の水溶性共重合体の存在下で、(メ

10

25

タ)アクリル酸エステル及び疎水性単量体を乳化重合して得られたエマルションや、これらに酸化デンプン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の表面紙質向上剤を併用したものが一般的である。また、界面活性剤の存在下で疎水性単量体を乳化重合して得られたエマルションも知られている。さらに、アニオン性合成高分子乳化剤の存在下で、スチレンとα,βーエチレン性不飽和カルボン酸を共重合したエマルジョンが知られている。

本発明において、水性分散液組成物は、少なくとも1つのポリエチレンブロックおよび少なくとも1つのアルキレンブロック(アルキレン基の炭素数は3以上である。)を有する非イオン性界面活性剤(B)を含む。

ポリオキシエチレンブロックが親水性であり、オキシアルキレンブロックが疎 水性である。オキシアルキレンにおける炭素数は、例えば、3~10であってよ い。オキシアルキレンとしては、オキシプロピレン、オキシブチレン等が挙げら れるが、中でも、オキシプロピレンが好ましい。

界面活性剤(B)は、

15 (B-i)ポリオキシエチレンブロックから分子の外側に向かってポリオキシアルキレンブロックが存在するように、ポリオキシアルキレンブロック(アルキレン基の炭素数は3以上である。)が分子の外側にあり、ポリオキシエチレンブロックが分子の内側にある構造を有するコポリマーである非イオン性界面活性剤および(B-ii)1つのポリオキシエチレンブロックと1つのオキシアルキレンプロック(アルキレン基の炭素数は3以上である。)とが直接に結合している非イオン性界面活性剤からなる群から選択された少なくとも一種である。

非イオン性界面活性剤(B-i)は、例えば、(a)分子の中央にポリオキシエチレンブロックを配置し、その両端にポリオキシアルキレンブロックを配置した構造であるトリブロック型のコポリマー、あるいは(b)分子の中央に2~6価の有機基(例えば、4価であるエチレンジアミン基)を有し、有機基にポリオキシエチレンブロックーポリオキシアルキレンブロックが結合したコポリマーであってよい。

非イオン性界面活性剤(B-ii)は、例えば、1つのポリオキシエチレンブロックとこのブロックに直接に結合している1つのオキシアルキレンブロック

(特に、ポリオキシアルキレンブロック) (アルキレン基の炭素数は3以上である。) とを有し、ポリオキシエチレンブロックおよびオキシアルキレンブロック のそれぞれが末端有機基または水素原子(もしくは水酸基)に結合しているコポリマーであってよい。

5 界面活性剤(B)の好ましい例は次のとおりである。

(B1) 式:

$$A^{11}O - (R^{11}O)_a - (CH_2 CH_2 O)_b - (R^{12}O)_c - A^{12}$$
 (1)

[式中、 A^{11} および A^{12} は水素原子、炭素数 $1 \sim 2$ 2のアルキル基、炭素数 $2 \sim 2$ 2のアルケニル基または R^{13} C (=O) - (R^{13} は炭素数 $1 \sim 2$ 2のアルキル基または炭素数 $2 \sim 2$ 2のアルケニル基である。)であり、

R¹¹およびR¹²は炭素数3以上のアルキレン基であり、

a、bおよびcは2以上の数であり、bは分子全体に対してポリオキシエチレンブロックの重量割合が5~80重量%になるような数である。] で示される非イオン性界面活性剤、

15 (B2) 式:

10

$$A^{21} - (OR^{21})_{y} - (OH_{4}C_{2})_{x} - (C_{2}H_{4}O)_{x} - (R^{21}O)_{y} - A^{23}$$

$$A^{22} - (OR^{21})_{y} - (OH_{4}C_{2})_{x} - (C_{2}H_{4}O)_{x} - (R^{21}O)_{y} - A^{24}$$

$$(2)$$

[式中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} および A^{24} は水素原子、炭素数 $1 \sim 22$ のアルキル基、 炭素数 $2 \sim 22$ のアルケニル基または R^{13} C (= O) - (R^{13} は炭素数 $1 \sim 22$ のア ルキル基または炭素数 $2 \sim 22$ のアルケニル基である。)であり、 それぞれの R^{21} は、同一または異なって、炭素数 3以上のアルキレン基であり、 それぞれのxおよびyは、同一または異なって、2以上の数であり、xは分子全体に対してポリオキシエチレンブロックの重量割合が $5 \sim 80$ 重量%になるよう な数である。〕

> で示される非イオン性界面活性剤、および (B3) 式:

$$A^{31}O - (CH_2 CH_2 O)_n - (R^{31}O)_n - A^{32}$$
 (3)

[式中、 A^{31} は炭素数 $1\sim 22$ のアルキル基または炭素数 $2\sim 22$ のアルケニル基、 A^{32} は水素原子または炭素数 $1\sim 22$ のアルキル基または炭素数 $2\sim 22$ のアルケニル基、 R^{31} は炭素数 3以上のアルキレン基であり、pは 2以上の数、qは 1以上(例えば、2以上)の数であり、pはポリオキシエチレンブロックの重量割合が分子全体に対して $5\sim 80$ 重量%になるような数である。]で示される非イオン性界面活性剤。

界面活性剤(B1)、(B2)および(B3)において、炭素数3以上のアルキレンの例は、プロピレンおよびブチレンである。

10 界面活性剤(B)の具体例は、次のとおりである。

 $HO-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H$

 $C_{10}H_{21}O-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H$

 $C_{12}H_{25}O-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H$

 $C_{16}H_{31}O-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H$

15 $C_{16}H_{33}O-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H$

 $C_{12}H_{25}O-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-C_{12}H_{25}$

 $C_{16}H_{31}O-(C_{3}H_{6}O)_{6}-(CH_{2}CH_{2}O)_{6}-(C_{3}H_{6}O)_{6}-C_{16}H_{31}$

 $C_{16}H_{33}O-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-C_{16}H_{33}$

$$\begin{array}{c} H-(OH_{6}C_{3})_{\overline{y}}-(OH_{4}C_{2})_{x} \\ H-(OH_{6}C_{3})_{\overline{y}}-(OH_{4}C_{2})_{x} \\ \end{array} \\ N-C_{2}H_{4}-N \\ (C_{2}H_{4}O)_{\overline{x}}-(C_{3}H_{6}O)_{\overline{y}}-H \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_{25}C_{12}-(OH_6C_3)_y^-(OH_4C_2)_x\\ H_{25}C_{12}-(OH_6C_3)_y^-(OH_4C_2)_x\\ \end{array}\\ N^-C_2H_4^-N\\ (C_2H_4O)_x^-(C_3H_6O)_y^-C_{12}H_{25}\\ (C_2H_4O)_x^-(C_3H_6O)_y^-C_{12}H_{25}\\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_{31}C_{16}-(OH_6C_3)_y-(OH_4C_2)_x\\ H_{31}C_{16}-(OH_6C_3)_y-(OH_4C_2)_x\\ \end{array} \\ (C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-C_{16}H_{31}\\ (C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-C_{16}H_{31}\\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_{33}C_{16}-(OH_{6}C_{3})_{y}-(OH_{4}C_{2})_{x} \\ H_{33}C_{16}-(OH_{6}C_{3})_{y}-(OH_{4}C_{2})_{x} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} (C_{2}H_{4}O)_{x}-(C_{3}H_{6}O)_{y}-C_{16}H_{33} \\ (C_{2}H_{4}O)_{x}-(C_{3}H_{6}O)_{y}-C_{16}H_{33} \\ \end{array}$$

 $C_{10}H_{21}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$

 $C_{12}H_{25}O - (CH_{2}CH_{2}O)_{p} - (C_{3}H_{6}O)_{q} - H$

5 $C_{1,6}H_{3,1}O-(CH_2CH_2O)_{1,2}-(C_3H_6O)_{1,2}-H$

 $C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$

 $C_{1,8}H_{3,7}O-(CH_2CH_2O)_{p}-(C_3H_6O)_{q}-H$

 $C_{12}H_{25}O - (CH_2CH_2O)_{p} - (C_3H_6O)_{q} - C_{12}H_{25}$

 $\rm C_{1~6}~H_{3~1}~O-(CH_2~CH_2~O)_{~p}~-(C_3~H_6~O)_{~q}~-C_{1~6}~H_{3~1}$

10 $C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{p}-(C_3H_6O)_{o}-C_{12}H_{25}$

[式中、a、b、c、x、y、pおよびqは上記と同意義である。]

界面活性剤(B)の平均分子量は、一般に $300\sim20,000$ である。界面活性剤(B1)および(B2)の平均分子量は、 $500\sim20,000$ 、界面活性剤(B3)の平均分子量は、 $300\sim5,000$ であってよい。

15 ポリオキシエチレンブロックの割合が界面活性剤(B) (コポリマー) に対して5~80 重量%である。界面活性剤(B1) と(B2) においてポリオキシエ

10

15

20

25

チレンブロックの割合が、例えば $7\sim50$ 重量%、特に $10\sim40$ 重量%であってよく、界面活性剤(B3)においてポリオキシエチレンブロックの割合が、例えば $30\sim75$ 重量%、特に $40\sim70$ 重量%であってよい。

界面活性剤(B)は1種単独で使用してよくあるいは2種以上を併用することもできる。界面活性剤(B)の量は重合体100重量部当たり $0.01\sim30$ 重量部、例えば $1\sim20$ 重量部であってよい。

界面活性剤(B)に加えて、界面活性剤(B)以外の界面活性剤(C)を併用することも可能である。界面活性剤(C)としては、陽イオン性、陰イオン性または非イオン性乳化剤が挙げられるが、陽イオン性乳化剤または非イオン性乳化剤あるいは両者の混合物であるのが望ましい。

陽イオン性乳化剤には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、(ドデシルメチルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、Nー [2-(ジエチルアミノ)エチル]オレアミド塩酸塩が包含される。

非イオン性乳化剤には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタ チルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン($C_{1\,2}-C_{1\,6}$) チオール、ソルビタンモノ脂肪酸($C_7-C_{1\,9}$)またはアルキル($C_{1\,2}-C_{1\,8}$)の量は重合体 100重量部当たり $0.01\sim30$ 重量部、例えば $1\sim20$ 重量部であってよい。本発明で処理される組成物は必要に応じて消泡剤を含有する。特に界面活性剤を含有させることにより泡立ちが大きくなることが懸念される場合は、消泡剤を含有させる必要がある。消泡剤としては、各種水性用のものが使用でき、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等の如き低級アルコール;アミルアルコール、ポリプロピレングリコールおよびその誘導体等の如き高級アルコール;オレイン酸、トール油、ミネラルオイル、石鹸等の如き油脂:ソルビタン脂肪酸エス

10

15

20

25

テル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、プルロニック型ノニオン界面活 性剤等の如き界面活性剤:シロキサン、シリコーン樹脂等の如きシリコーン系界 面活性剤が挙げられ、単独あるいは、併用して使用される。代表的な消泡剤の市 販品としては、アデカネートB、アデカネートB1068等のBーシリーズ(旭 電化工業社製);フォーマスターDL、ノプコNXZ、SNデフォーマー113, 325, 308, 368等のSNデフォーマーシリーズ; デヒドラン1293, デヒドラン1513 [サンノプコ (株) 製];フロノンSB-110N、SB-210、510、551、アクアレン800、805、アクアレン1488〔共 栄社化学(株)製];サーフィノール104E(エアプロダクト&ケミカル社製 アセチレン系消泡剤); KS-607A [信越化学社(株)製]; FSアンチフ オーム (ダウコーニング社製) ; BYK-020、031、073、W (ビッグ ケミー社製);デヒドラン981 (ヘンケル白水社製);エパンー410、71 O、720 [第一工業製薬(株)製」; Tego Foamexシリーズ (テ ゴ・ゴールドシュミット社製):フォームレックスー747、TY-10、EP シリーズ (日華化学社製) 等が挙げられる。消泡剤の含有量は水性樹脂エマルシ ョンに対して0.01~10重量%が好ましく、0.05~5重量%が特に好ま しい。

本発明では重合体の分散性の向上を目的とし、必要に応じて有機溶剤を加えることができる。有機溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類、エチレングリコール、ポリエチレングリコールのごときエチレングリコール誘導体および、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルのごときエチレングリコール誘導体のアルキルエーテル類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ボリプロピレングリコールのごときプロピレングリコール誘導体、シクロデキストリン、デキストリンのごときポリエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルのごときエステル類、Nーアルキルピロリドン等である。有機溶剤の量は重合体100重量部当たり5~200重量部、例えば10~100重量部、特に20~80重量部であってよい。

また必要に応じて、水性分散液は、有機酸や架橋剤、他の重合体、他の撥水剤、

10

15

20

25

撥油剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤等の添加剤等を含んでもよい。

架橋剤としては、ブロック化イソシアネート化合物、メラミン樹脂化合物、グリオキザール系樹脂化合物、尿素系樹脂化合物、架橋性単量体(Nーメチロールアクリルアミド、2ーイソシアネートエチルメタクリレートのブロック化体等)を必須重合単位とする重合体等が挙げられ、ブロック化イソシアネート化合物またはメラミン樹脂化合物が好ましい。ここで、ブロック化イソシアネート化合物としては、重合性不飽和基を有しない化合物であり、ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造の化合物が好ましい。メラミン樹脂化合物としては、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等が挙げられる。

本発明の水性分散液組成物は、水性樹脂エマルション(A)に界面活性剤

(B) を加えることによって製造できる。水性樹脂エマルション (A) は、例えば、重合開始剤および必要により界面活性剤の存在下で、重合性化合物を、有機溶剤を含んでいてよい水中で乳化重合することによって得られる。

水性分散液組成物を適用する基体は、繊維製品または中実シートである。基体は、シート状物、例えば布であることが好ましい。繊維製品としては、繊維そのもの、繊維からできている糸、繊維からできている布が挙げられる。中実シートとは、繊維からできている布と異なって、空隙の存在しないシートである。

シリコーン樹脂エマルションおよび/または含フッ素樹脂エマルションを含有 する水性分散液を適用する基体は、フィルム、繊維、糸、織布、カーペットなら びに天然重合体物質や変性された天然重合体物質や合成重合体物質から得られた フィラメント、繊維あるいは糸で作られたシートであってよい。

表面サイズ剤を含有する水性分散液を適用する基体は、特に制限されず、各種の紙及び板紙に適用できる。紙の種類としては、フォーム用紙、PPC用紙、感熱記録原紙、感圧記録原紙等の記録用紙及びその原紙、アート紙、キャストコート紙、上質コート紙等のコート紙用の原紙、クラフト紙、純白ロール紙等の包装用紙、その他、ノート用紙、書籍用紙、印刷用紙、新聞用紙等の各種紙(洋紙);マニラボール、白ボール、チップボール等の紙器用板紙及びライナー等の

板紙が挙げられる。

本発明の分散液は、塗布、浸漬、吹きつけ、パッディング、ロール被覆あるいはこれらの方法の組み合せによって基体に適用される。特に絞りロールを用いた方法において効果が有効に現れ、加工処理中にロールに付着物が発生するというガムアップの問題が解決される。例えば、浴の固形分量を0.1~10重量%にすることによってパッド浴として使用し、次いで基体をこの浴でパッドし、次に絞りロールで過剰の液を除いて、乾燥吸収(基体上の乾燥重合体の重量)が基体の約0.01~1重量%となるように適用される。また処理基体は必要に応じて100~200℃に加熱するのが好ましい。

10

5

発明の好ましい態様

以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。特性は、次のようにして測定した。

撥水撥油性

15 重合体分散液を固形分濃度が 0.5 重量%になるよう水で希釈して処理液を調製する。ポリエステル布を処理液に浸漬し、マングルで絞って、ウェットピックアップ 65%とし、100℃で2分間乾燥し、160℃で1分間熱処理した後に、処理布の撥水撥油性を評価する。

撥水性はJIS-L-1092のスプレー法による撥水性No. (下記表1参20 照)をもって表す。

撥油性はAATCC-TM118によって下記表2に示す試験溶液を試験布上、 2箇所に数滴たらし、30秒後の浸透状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が 与える撥油性の最高点を撥油性とする。

	表1
5	表面に付着湿潤のないもの
4	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
3	表面に部分的湿潤を示すもの
2	表面に湿潤を示すもの
1	表面全体に湿潤を示すもの

表	2

	試験溶液	表面張力 (dyne/cm、25℃)
8	nーヘプタン	20.0
7	nーオクタン	21.8
6	nーデカン	23.5
5	nードデカン	25.0
4	nーテトラデカン	26.7
3	nーヘキサデカン	27.3
2	nーヘキサデカン35/	29.6
	ヌジョール65混合溶	液
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	<u> </u>

5 撥水撥油性の洗濯耐久性

JIS L-0217-103法による洗濯を3回繰り返して行い、その後の撥水撥油性を評価する(HL-3)。

貯蔵安定性

水性分散液(固形分30重量%)を、40℃で1ヶ月保存し、沈降の発生を観察する。

〇: 全く沈降なし

 Δ : わずかに沈降あり

×: 多く沈降あり

風合い

10

5%濃度の処理を施したPET布を用意し、触手によりこれらの差異を以下の 基準により判定した。 ◎:未処理布より顕著に柔らかい

〇:未処理布とほとんど同じ

×:未処理布より硬い

ガムアップ性

5

10

15

重合体分散液を固形分濃度が5重量%になるよう水で希釈した処理液を100 0g調製し、これにナイロン用染料固着剤(日華化学製サンライフE-27)を 0.1重量%添加する。40℃に温調できるパッドに上の処理液を入れ、送液ポ ンプを用いて0.8L/minの処理液をマングル上部から滴下する。マングル には幅20cmおよび長さ80cmのポリエステル布を輪にして連続処理できる ようにして、マングル圧が0.4MPaで1時間の連続処理を行う。マングルで しぼられた処理液はパッド中に戻し繰り返し送液ポンプで循環させる。一時間後 にマングルへのポリマーの付着状態を目視観察し、下記の基準によりガムアップ 性を判定する。

◎:ロールに付着物が全くない

〇:ロールに付着物がほとんどない

△:ロールに少し付着物がある

×:ロールに付着物が多い

実施例1

1 LフラスコにC_n F_{2 n+1} CH₂ CH₂ OCOCH=CH₂ (n=6, 8, 10, 12, 14 (nの平均8) の化合物の混合物) 100g、ステアリルアクリレート25g、2ーエチルへキシルメタクリレート25g、ダイアセントンアクリルアミド1.2g、3ークロロー2ーヒドロキシプロピルメタクリレート0.8g、純水200g、トリプロピレングリコール40g、酢酸0.3g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド4g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル10gを入れ、撹拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。2,2'ーアゾビス (2ーアミジノプロパン) 2塩酸塩0.75gを添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。さらにこの水性分散液にポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロッ

ク共重合体 $[HO-(C_3H_60)_a-(CH_2CH_20)_b-(C_3H_60)_c-H$ (a、bおよび c は 2 以上の数である。) (平均分子量 3 1 0 0、ポリオキシエチレンの割合が 2 0 重量%)] 3 g を入れ、1 時間攪拌させて水性分散液を得た。

水性分散液の特性を測定した。結果を表3に示す。

5

10

15

20

実施例2

水性分散液の特性を測定した。結果を表3に示す。

実施例3

25

実施例2でポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体4. 5gの代わりに、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル $[C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ (ポリオキシエチレンのモル数 (p) の平均が10、ポリオキシプロピレンのモル数 (q) の平均が4モル)] 4. 5gを用いる以外は、実施例2と同様にして水性分散液を

得た。

水性分散液の特性を測定した。結果を表3に示す。

実施例4

市販されているシリコーン系柔軟剤(三木理研工業製、リケンソフナーFGS -8)に、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体 [HO-(C₃H₆0)₃-(CH₂CH₂0)₅-(C₃H₆0)。-H (a、bおよびcは2以上の数である。)(平均分子量3100、ポリオキシエチレンの割合が20重量%)]を添加して、水性分散液を得た。

10 水性分散液の特性を測定した。結果を表3に示す。

実施例5

15

市販されている紙用サイズ剤(ミサワセラミックス製のBM-8)にポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体(平均分子量2800、ポリオキシエチレンの割合が10重量%)を添加して、水性分散液を得た。

水性分散液の特性を測定した。結果を表3に示す。

比較例1

20 実施例1で重合後の水性分散液に、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体(平均分子量3100、ポリオキシエチレンの割合が20重量%)を添加しない以外は、実施例1を繰り返した。 結果を表3に示す。

25 比較例 2

実施例2で重合後の水性分散液に、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体(平均分子量3100、ポリオキシエチレンの割合が20重量%)を添加しない以外は、実施例2を繰り返した。結果を表3に示す。

比較例3

実施例4で使用した市販されているシリコーン系柔軟剤を、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体(平均分子量3100、ポリオキシエチレンの割合が20重量%)を添加しないで用いた。結果を表3に示す。

比較例4

5

実施例5で使用した市販されている紙用サイズ剤を、ポリオキシプロピレンー ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリプロック共重合体(平均分子量 3100、ポリオキシエチレンの割合が20重量%)を添加しないで用いた。結 果を表3に示す。

表3

	撥水撥油性						
	初期	D期 HL−3		貯蔵		ガム	
	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	安定性	風合い	アップ性
実施例1	5	6	4	3	0	0	0
実施例2	5	6	4	5	0	0	0
実施例3	5	5	4	4	0	0	
実施例4	2	0	2	0	0	0	lo l
実施例5	2	0	2	0	0	0	
比較例1	5	5	3	3	0	0	Δ
比較例2	5	5	4	4	0	0	×
比較例3	2	0	2	0	0	0	
比較例4	2	0	2	0	0	0	Δ

15

発明の効果

本発明によれば、水性分散液をシート状物の仕上げ加工に用いた場合に、ロールに付着物が発生せずに、充分な性能(例えば、撥水撥油性、サイズ性、防汚性、柔軟性)をシート状物に与える。

請求の範囲

- 1. (A) 仕上げ加工用に用いられる水性樹脂エマルション、ならびに
- (B) (B-i) ポリオキシエチレンブロックから分子の外側に向かってポリオキシアルキレンブロックが存在するように、ポリオキシアルキレンブロック(アルキレン基の炭素数は3以上である。) が分子の外側にあり、ポリオキシエチレンブロックが分子の内側にある構造を有するコポリマーである非イオン性界面活性剤および(B-ii) 1つのポリオキシエチレンブロックと1つのオキシアルキレンブロック(アルキレン基の炭素数は3以上である。) とが直接に結合している非イオン性界面活性剤からなる群から選択された少なくとも一種の界面活性剤

からなる水性分散液組成物。

2. 非イオン性界面活性剤(B-i)が、(a)分子の中央にポリオキシエチレンブロックを配置し、その両端にポリオキシアルキレンブロックを配置した構造であるトリブロック型のコポリマー、および/または(b)分子の中央に2~6価の有機基(例えば、4価であるエチレンジアミン基)を有し、有機基にポリオキシエチレンブロックーポリオキシアルキレンブロックが結合したコポリマーである請求項1に記載の組成物。

20

25

5

10

- 3. 非イオン性界面活性剤(B-ii)が、1つのポリオキシエチレンブロックと1つのオキシアルキレンブロック(アルキレン基の炭素数は3以上である。)とが直接に結合している構造を有し、ポリオキシエチレンブロックおよびオキシアルキレンブロックのそれぞれが末端有機基または水素原子(もしくは水酸基)に結合しているコポリマーである請求項1に記載の組成物。
- 4. 界面活性剤(B)が、

(B1) 式:

$$[A^{11}O - (R^{11}O)_a - (CH_2 CH_2 O)_b - (R^{12}O)_c - A^{12}]$$
 (1)

[式中、 A^{11} および A^{12} は水素原子、炭素数 $1\sim 22$ のアルキル基、炭素数 $2\sim 22$ のアルケニル基または R^{13} C (=O) - (R^{13} は炭素数 $1\sim 22$ のアルキル基または炭素数 $2\sim 22$ のアルケニル基である。)であり、

R11およびR12は炭素数3以上のアルキレン基であり、

5 a、bおよびcは2以上の数であり、bは分子全体に対してポリオキシエチレン ブロックの重量割合が5~80重量%になるような数である。] で示される非イオン性界面活性剤、

(B2) 式:

$$A^{21} \longrightarrow (OR^{21})_{\overline{y}} \longrightarrow (OH_4C_2)_{\overline{x}} \longrightarrow (C_2H_4O)_{\overline{x}} \longrightarrow (R^{21}O)_{\overline{y}} A^{23}$$

$$A^{22} \longrightarrow (OR^{21})_{\overline{y}} \longrightarrow (OH_4C_2)_{\overline{x}} \longrightarrow (C_2H_4-N)_{\overline{x}} \longrightarrow (R^{21}O)_{\overline{y}} A^{24}$$

$$(2)$$

[式中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} および A^{24} は水素原子、炭素数 $1\sim 22$ のアルキル基、炭素数 $2\sim 22$ のアルケニル基または R^{13} C (=O) - (R^{13} は炭素数 $1\sim 22$ のアルケニル基または炭素数 $2\sim 22$ のアルケニル基である。) であり、

15 それぞれの R^{21} は、同一または異なって、炭素数 3以上のアルキレン基であり、 それぞれのxおよびyは、同一または異なって、2以上の数であり、xは分子全体に対してポリオキシエチレンブロックの重量割合が $5\sim 8$ 0 重量%になるような数である。]

で示される非イオン性界面活性剤、および

20 (B3) 式:

25

$$A^{31}O - (CH_2 CH_2 O)_p - (R^{31}O)_q - A^{32}$$
 (3)

[式中、 A^{31} は炭素数 $1\sim 220$ アルキル基または炭素数 $2\sim 220$ アルケニル基、 A^{32} は水素原子、炭素数 $1\sim 220$ アルキル基または炭素数 $2\sim 220$ アルケニル基、 R^{31} は炭素数 3以上のアルキレン基であり、pは 2以上の数、qは 1以上(例えば、2以上)の数であり、pはポリオキシエチレンブロックの重量割合が分子全体に対して $5\sim 80$ 重量%になるような数である。] で示される非イオン性界面活性剤

からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載の組成物。

- 5. 界面活性剤(B)におけるオキシアルキレン基がオキシプロピレンである 請求項1に記載の組成物。
- 6. 水性樹脂エマルション (A) を構成する重合体が、含フッ素重合体である 請求項1に記載の組成物。
- 7. 水性樹脂エマルション(A)を構成する重合体が、パーフルオロアルキル 基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸 基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体または それらと共重合可能な重合性化合物との共重合体である請求項1に記載の組成物。
- 8. 水性樹脂エマルション(A)に界面活性剤(B)を添加して形成されている請求項1に記載の組成物。
 - 9. 消泡剤をも含有する請求項1に記載の組成物。
- 10. 請求項1に記載の組成物を基体に適用し、水性樹脂エマルション中の重 合体を基体に付着させることからなるシート状物の仕上げ加工方法。
 - 11. 基体が繊維製品または中実シートである請求項10に記載の方法。
- 12. 基体が繊維製品であり、繊維製品に撥水撥油性を付与することを目的と 25 する請求項10に記載の方法。
 - 13. 請求項10に記載の方法で加工された基体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001161

A. CLASSIF	CATION OF SUBJECT MATTER 7 COST, 101 (00 COSC 55 (08 COSC	65/20 DOGM12/17 DOGM1	. /220
Inc. Ci	.7 C08L101/00, C08G65/08, C08G D06M15/277	65/28, DU6M13/17, DU6M13	3/332.,
According to Ir	sternational Patent Classification (IPC) or to both nation	onal classification and IPC	
B. FIELDS S	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Int.Cl	mentation searched (classification system followed by C08L101/00-101/16, C08G65/0 D06M13/332, D06M15/277	8-65/12, C08G65/28, D06M	
Jitsuyo Kokai J Electronic data	itsuyo Shinan Koho 1971-2004 T	Jitsuyo Shinan Toroku Koho Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1996-2004 1994-2004
	(STN), REGISTRY(STN)		
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where a		Relevant to claim No.
Х.	JP 06-192491 A (Ube Rekisen 12 July, 1994 (12.07.94), Claims; Par. Nos. [0008], [0 (Family: none)		1-5,8-13
X	JP 2000-199190 A (Asahi Den Kaisha), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims; table 1 (Family: none)	ka Kogyo Kabushiki	1-5,8-9
х	JP 2001-323165 A (Asahi Den) Kaisha), 20 November, 2001 (20.11.01) Claims; Par. No. [0015]; tab (Family: none)	,	1-5,8
	·		
	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" document do to be of parti "E" earlier applic filing date "L" document wic cited to esta special reaso: "O" document ref "P" document puthe priority d	tent which may throw doubts on priority claim(s) or which is to establish the publication date of another citation or other referring to an oral disclosure, use, exhibition or other ent published prior to the international filing date but later than ority date claimed "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document or particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive of the same patent to involve		ation but cited to understand evention laimed invention cannot be lered to involve an inventive laimed invention cannot be letep when the document is documents, such combination art
23 Apri	te of the actual completion of the international search 23 April, 2004 (23.04.04) Date of mailing of the international search report 18 May, 2004 (18.05.04)		
Name and mailing Japanes Pacsimile No.	address of the ISA/ e Patent Office	Authorized officer Telephone No.	
	(second sheet) (January 2004)	1 - or opiione (10).	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001161

	101701	220047001101	
C (Continuation)). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
х	JP 05-125391 A (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claims & EP 0506087 A2 Claims	1-5,8	
X	JP 07-228614 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claims; Par. No. [0015]; table 1 (Family: none)	1,3-5,7-9	
X Y	JP 02-036226 A (Hoechst AG.), 06 February, 1990 (06.02.90), Claims & EP 0341593 A2 Claims	1-2,4-5,8-13 6-7	
х	WO 01/007398 A (Unilever N.V.), 01 February, 2001 (01.02.01), Claims & JP 2003-505446 A Claims	1-2,4-5,8	
Y	JP 09-118877 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 May, 1997 (06.05.97), Claims (Family: none)	6-7	
Y	JP 09-125051 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims (Family: none)	6-7	
А	JP 63-270731 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 November, 1988 (08.11.88), Claims (Family: none)	1-13	
A	JP 2002-504519 A (Supratek Pharma Inc.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims & EP 01056469 A Claims	1-13	
		·	

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. C17 C08L101/00, C08G 65/08, C08G 65/28, D06M 13/17, D06M 13/332, D06M 15/277 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl7 C08L101/00-101/16, C08G 65/08-65/12, C08G 65/28, D06M 13/17, D06M 13/332, D06M 15/277 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 1926-1996年 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) CAPLUS (STN) REGISTRY (STN) C. 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する 請求の範囲の番号 カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 JP 06-192491 A (宇部レキセン株式会社) 199 1-5、8-13 X 4.07.12 特許請求の範囲、【0008】、【0013】 (ファミリーなし) JP 2000-199190 A (旭電化工業株式会社) 200 1-5, 8-9 X 0.07.18 特許請求の範囲、【表1】 (ファミリーなし) JP 2001-323165 A (旭電化工業株式会社) 200 1-5, 8 X 1.11.20 特許請求の範囲、【0015】、【表1】 (ファ ミリーなし) パテントファミリーに関する別紙を参照。 区欄の続きにも文献が列挙されている。 の日の後に公表された文献 * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献(理由を付す) 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 18. 5. 2004 23.04.2004 4 J | 2940 特許庁審査官(権限のある職員) 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 中川 淳子 郵便番号100-8915

東京都千代田区段が関三丁目4番3号

C (続き).		
引用文献の		関連する
	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP 05-125391 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラステイックス・テクノロジー・コーポレイショ	1-5、8
	ン) 1993.05.21 特許請求の範囲 & EP 0506	٠.
	087 A2 claims	
X	JP 07-228614 A(第一工業製薬株式会社)199 5.08.29 特許請求の範囲、【0015】、【表1】(ファ	1、3-5、7-9
	3. 00. 29 特計調水の配曲、【0013】、【数1】(ノアー ミリーなし)	
X	JP 02-036226 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャ	
. 37	フト) 1990. 02. 06 特許請求の範囲 & EP 034	8-13
Y	1593 A2 claims	6-7
X	WO 01/007398 A (ユニリーバー・ナームローゼ・ベ	1-2、4-5、8
	ンノートシャープ) 2001.02.01 特許請求の範囲 &	
	JP 2003-505446 A 特許請求の範囲、	
Y	JP 09-118877 A (旭硝子株式会社) 1997. 0	6-7
_	5.06 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
	•	
Y	JP 09-125051 A (旭硝子株式会社) 1997. 0	6-7
	5.13 特許請求の範囲(ファミリーなし)	
A	JP 63-270731 A (ダイセル化学工業株式会社) 19	1-13
	88.11.08 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Δ.	ID 0000 504510 4 (2222 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	1 10
A	JP 2002-504519 A (スプラテック ファーマ イ ンコーポレイテッド) 2002.02.12 特許請求の範囲 &	1-13
	EP 01056469 A claims	
		ł
	·	ı
,		ļ

THIS PAGE BLANK (USPT))